

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-303516

(P2003-303516A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 B 7/00		H 0 1 B 7/00	5 G 3 0 9
7/18		7/18	F 5 G 3 1 3

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-106893(P2002-106893)

(22) 出願日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 北河 享

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 阿部 幸治

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大田 康雄

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 細径電線コード

(57) 【要約】

【課題】 軽量で且つ高強度の新規な細径電線コードを提供することである。

【解決手段】 配向パラメーターが0.1以下のカーボンナノチューブを含む実質的に炭素からなり1570-1610cm<sup>-1</sup>の領域にラマン散乱ピークが現れるような芯部を導線とし、当該導線の周りを熱可塑性樹脂で被覆してなる細径電線コード。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブを含む実質的に炭素から成る芯部を導線とし、当該導線の周りを熱可塑性樹脂で被覆してなることを特徴とする細径電線コード。

【請求項2】 炭素の重量分率が90%以上であることを特徴とする請求項1に記載の細径電線コード。

【請求項3】 カーボンナノチューブの配向パラメーターが0.1以下であることを特徴とする請求項1に記載の細径電線コード。

【請求項4】 芯部が、1570-1610 $\text{cm}^{-1}$ の領域にラマン散乱ピークが現れてなるものであることを特徴とする請求項1に記載の細径電線コード。

【請求項5】 芯部が、1570-1610 $\text{cm}^{-1}$ の領域に存在するラマン散乱ピークのうち最も線幅の小さいピークの半値幅が60 $\text{cm}^{-1}$ 以下のものであることを特徴とする請求項1に記載の細径電線コード。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は自動車用、電子機器用やオーディオ機器および電話コードさらにはスーパーコンピュータを代表とする電子計算機、パソコン、電話交換機、通信機器、携帯電話機、心臓ペースメーカー、写真機、補聴器、ビデオカメラ、マイクロマシーンなどの精密電子機器用途に使用される電線コードに関する。さらに詳しくは細径で且つ高い破断強度を有する細径電線コードに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電線コードの構造は比較的単純であるが使用される分野が広く、また使用状態も多様であり、これに対応すべく従来より芯部を構成する素材の検討が行われてきた。例えば実開昭60-69420号公報では金属撚線をポリエステルやケブラー（アラミド系繊維：デュボン社製 商品名）等の繊維紐の上に横巻きした耐屈曲用電線を、また実開平2-12113号公報ではアラミド繊維をテンションメンバーとし、この上に軟銅線を同心撚りして導体を形成し、該導体の上をさらに合成樹脂の絶縁体で被覆した細径電線を提案している。また、特開昭63-175303号公報および特開平1-107415号公報は高強度ポリオレフィン系繊維を芯部に用いたハンダ付け作業性が改善された細径電線コードを提案している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記従来の製造法による細径伝導体は金属を用いるため、単位長さあたりの重さが重くなる傾向にあった。微細径の電気伝導体の応用分野の一つとして宇宙船や人工臓器の部材、さらには超小型センサーへの利用が想定されるが、これら分野では特に、軽量性や屈曲性が要求される。今日では回路基板（銅張り積層板）の軽量化への要請から、形状としても1次元の線状コードだけでは不十分で、銅にか

わるフィルム状の電気伝導体の登場が期待されていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで鋭意検討の結果、カーボンナノチューブを繊維軸方向に配向せしめた実質的にカーボンから成る芯線を利用することで、上記の問題を解決する発明に至ったのである。

## 【0005】 即ち、本発明は下記の構成からなる。

1. カーボンナノチューブを含む実質的に炭素から成る芯部を導線とし、当該導線の周りを熱可塑性樹脂で被覆してなることを特徴とする細径電線コード。
2. 炭素の重量分率が90%以上であることを特徴とする上記第1に記載の細径電線コード。
3. カーボンナノチューブの配向パラメーターが0.1以下であることを特徴とする上記第1に記載の細径電線コード。
4. 芯部が、1570-1610 $\text{cm}^{-1}$ の領域にラマン散乱ピークが現れてなるものであることを特徴とする上記第1に記載の細径電線コード。
5. 芯部が、1570-1610 $\text{cm}^{-1}$ の領域に存在するラマン散乱ピークのうち最も線幅の小さいピークの半値幅が60 $\text{cm}^{-1}$ 以下のものであることを特徴とする上記第1に記載の細径電線コード。

【0006】 以下、本発明を詳しく述べる。細径電線の要求特性としては電気伝導性と強度を兼ね備えたしなやかな材料が芯材として必要である。そのために、カーボンナノチューブを含有した炭素材料を芯材に利用するのである。

【0007】 カーボンナノチューブとは実質的に炭素からなる管状の化合物で、層は単層でも多層でも層の数を問わない。製造方法としては、アーク放電法、気相成長法などが知られているが（特開2001-80913号公報）何れの方法で得たカーボンナノチューブを用いても良い。外径は100nm以下。長さは0.005 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下である。外径が50nmを越えると屈曲性が悪いため、完成糸の屈曲疲労に対する耐久性の悪化を招き好ましくない。長さが10 $\mu\text{m}$ を越えるとナノチューブ自体が機械的な延伸方向に配向しないため好ましくない。長さが0.005 $\mu\text{m}$ 未満の場合、電気伝導性能が出ず好ましくない。

【0008】 電気伝導性能を発現せしめるためにはカーボンナノチューブの長軸が機械的な延伸方向に配向し、且つ均一に分散している必要がある。そうなのはじめてカーボンナノチューブが電気伝導体としての働きを発揮するのである。通常この構造は液晶ポリマーのドーブ中にカーボンナノチューブを均一に分散できたとき、通常の紡糸工程を通すことでポリマーの配向に伴いカーボンナノチューブが自発的に配向することを鋭意検討の結果今回初めて見出したのである。

【0009】 即ち、カーボンナノチューブを液晶を示すポリマー中に分散させた後、紡糸、延伸、焼成工程を通

して導線を作製するのである。液晶性ポリマーの条件としては、該ポリマー鎖の持続長が1nm以上1000nm未満、好ましくは1.5nm以上800nm未満、さらに好ましくは2nm以上500nm未満であれば良い。このようなポリマーの例としては、ポリアクリロニトリル、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリベンザゾールなどがあげられる。

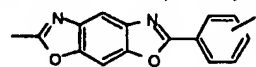
【0010】本発明におけるポリベンザゾールとは、PBOホモポリマー、及び実質的に85%以上のPBO成分を含みポリベンザゾール(PBZ)類とのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーをいう。ここでポリベンザゾール(PBZ)ポリマーは、例えばWolf等の「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第4703103号(1987年10月27日)、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第453692号(1985年8月6日)、「Liquid Crystalline

\*ne Poly(2,6-Benzothiazole) Compositions, Process and Products」米国特許第4533724号(1985年8月6日)、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第4533693号(1985年8月6日)、Eversの「Thermooxidatively Stable Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobisoxazole Polymers」米国特許第4539567号(1982年11月16日)、Tsaiらの「Method for making Heterocyclic Block Copolymer」米国特許第4578432号(1986年3月25日)、等に記載されている。

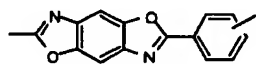
【0011】PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式(a)~(h)に記載されているモノマー単位から成り、更に好ましくは、本質的に構造式(a)~(d)から選択されたモノマー単位から成る。

【0012】

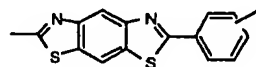
【化1】



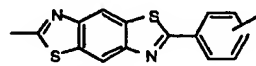
(a)



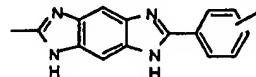
(b)



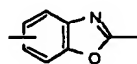
(c)



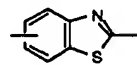
(d)



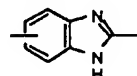
(e)



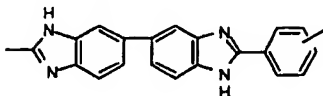
(f)



(g)



(h)



(i)

【0013】実質的にPBOから成るポリマーのドーブを形成するための好適溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解し得る非酸化性の酸が含まれる。好適な酸溶媒の例としては、ポリ磷酸、メタンスルホン酸及び高濃度の硫酸或いはそれ等の混合物があげられる。更に適する溶媒は、ポリ磷酸及びメタンスルホン酸である。また最も適する溶媒は、ポリ磷酸である。

【0014】溶媒中のポリマー濃度は好ましくは少なく

とも約7重量%であり、更に好ましくは少なくとも10重量%、最も好ましくは14重量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドーブ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は20重量%を越えることはない。

【0015】好適なポリマーやコポリマーあるいはドーブは公知の手法により合成される。例えばWolfe等の米国特許第4533693号(1985年8月6日)、Sybert等

の米国特許第4772678号(1988年9月20日)、Harrisの米国特許第4847350号(1989年7月11日)に記載される方法で合成される。実質的にPBOから成るポリマーはGregory等の米国特許第5089591号(1992年2月18日)によると、脱水性の酸溶媒中での比較的高温、高剪断条件下において高い反応速度での高分子量化が可能である。

【0016】添加するカーボンナノチューブはドーブを合成するときにドーブ原料と同時に配合しておく。良好な電気物性を発現せしめるためには、カーボンナノチューブがドーブ中に均一に混合分散している必要がある。この目的のためには、ドーブを重合する前に原料を投入した後80℃以下の温度にて一旦原料同士を攪拌混合した後後定法に従ってドーブを調製すると良い。添加量はモノマー仕込量に対して重量分率にして1%以上60%未満、好ましくは2%以上50%未満である。この量より少ないと完成糸中に含有されるカーボンナノチューブが少なくなり電気伝導性の発現が期待できない。反対に多すぎるとカーボンナノチューブの繊維中での分散製が悪くなり、完成糸の繊維強度が低下するため好ましくない。

【0017】この様にして重合されるドーブは紡糸部に供給され、紡糸口金から通常100℃以上の温度で吐出される。口金細孔の配列は通常円周状、格子状に複数個配列されるが、その他の配列であっても良い。口金細孔数は特に限定されないが、紡糸口金面における紡糸細孔の配列は、吐出糸条間の融着などが発生しないような孔密度を保つことが肝要である。

【0018】紡出糸条は十分な延伸比(SDR)を得るため、米国特許第5296185号に記載されたように十分な長さのドローゾーン長が必要で、かつ比較的高温(ドーブの固化温度以上で紡糸温度以下)の整流された冷却風で均一に冷却されることが望ましい。ドローゾーンの長さ(L)は非凝固性の気体中で固化が完了する長さが要求され、大雑把には単孔吐出量(Q)によって決定される。良好な繊維物性を得るにはドローゾーンの取り出し応力がポリマー換算で(ポリマーのみに応力がかかるとして)2g/d以上が望ましい。

【0019】ドローゾーンで延伸された糸条は次に抽出(凝固)浴に導かれる。紡糸張力が高いため、抽出浴の乱れなどに対する配慮は必要でなく如何なる形式の抽出浴でも良い。例えばファンネル型、水槽型、アスピレータ型あるいは滝型などが使用出来る。抽出液は磷酸水溶液や水が望ましい。最終的に抽出浴において糸条が含有する磷酸を99.0%以上、好ましくは99.5%以上抽出する。本発明における抽出媒体として用いられる液体に特に限定はないが好ましくはポリベンザゾールに対して実質的に相溶性を有しない水、メタノール、エタノール、アセトン、エチレングリコール等である。また抽出(凝固)浴を多段に分離し磷酸水溶液の濃度を順次薄くし最終的

に水で水洗しても良い。さらに該繊維束を水酸化ナトリウム水溶液などで中和し、水洗することが望ましい。この後乾燥、焼成を施して繊維を製造する。

【0020】乾燥方法は、オーブンをを用いたオフライン乾燥、ローラー乾燥など任意に方法を用いればよい。乾燥温度も60℃以上500℃未満、好ましくは70℃以上400℃未満である。乾燥の後焼成工程を通してポリマー成分を炭素化する。焼成工程は不活性ガス中で該繊維を蒸し焼きにするのである。不活性ガスの例としてはアルゴン、窒素、ヘリウムなどが上げられる。焼成温度は700℃以上2000℃未満、好ましくは750℃以上1700℃未満である。温度が低いと炭素化率が低くなり好ましくない。温度が高すぎると繊維強度の低下を招き好ましくない。

【0021】出来あがった導体に周りを樹脂で被覆して細径電線コードを完成する。好適な被覆材としては軽くてフレキシブルなものが良く、一般には柔軟な高分子材料が選ばれる。そのなかでも、特に、ポリイミドやポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリベンザゾールが適している。

【0022】<配向パラメーターの測定方法>以下、電子線回折の測定法並びに結晶配向パラメーター<sin<sup>2</sup>φ>の評価法を詳述する。芯線をエポキシ樹脂に包埋したものをダイヤモンドナイフ(例えばDiatome)を用いて電子顕微鏡観察用の超薄切片を作製した。作製した切片をメッシュ上に回収し、電子顕微鏡を用いて電子線回折像を撮影した。用いる電子顕微鏡としては例えば日本電子JEM-2010を加速電圧200kVにて運転すればよい。回折像の記録はフジ写真フィルム(株)製イメージングプレート(FDL UR-V)を用いて実施した。さらに、フジ写真フィルム(株)製デジタルミクログラフィ(FDL 5000)を用いた日本電子(株)製PIXsysTEM20にて信号強度を読み出した。結晶配向パラメーターは、(002)回折面のデバイ環に沿った方位角方向の回折強度分布からバックグラウンド散乱の補正を施した後数1で定義される式に従って算出した。

【0023】

【数1】

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin^3 \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi}$$

【0024】ここでI(φ)は(002)回折面のデバイ環に沿って測ったバックグラウンド補正後の回折強度の方位角分布、φは方位角方向回折強度プロファイルの極大点を原点として測った方位角である。

【0025】(ラマン散乱測定) ラマン散乱スペクトルは、下記の方法で測定を行った。ラマン測定装置(分光

器)はレニショー社のシステム1000を用いて測定した。光源はヘリウムネオンレーザー(波長633nm)を用い、偏光方向に繊維軸が平行になるように繊維を設置して測定した。ヤーンから単繊維(モノフィラメント)を分繊し、矩形(縦50mm横10mm)の穴が空いたボール紙の穴の中心線上に、長軸が繊維軸と一致するように貼り、両端をエポキシ系接着剤(アラルダイト)で止めて2日間以上放置した。その後マイクロメーターで長さが調節できる治具に該繊維を取り付け、単繊維を保持するボール紙を注意深く切り取った後所定の歪みを繊維に与え、該ラマン散乱装置の顕微鏡ステージにのせ、ラマンスペクトルを測定した。このとき、繊維に働く応力をロードセルを用いて同時に測定した。

【0026】以下に本発明を実施例を挙げて説明するが勿論本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の評価に用いた各尺度は下記の手順で求めた。

【0027】<繊維の織度>単糸織度は温度20℃、湿度65RH%の雰囲気中で24時間調整した試料につきデニコン[サーチ(株)製]を使用して試料長50mm、本数20で測定を行い、算術平均値を求めた。総織度は前記条件で調整された試料をラップリールに10m巻きとって重量を測定し、これを9000mの重量に換算して求めた。

【0028】<繊維束ならびにコードの引張特性>JIS L-1013に準拠してオリエンテック(株)社製テンシロンを用い、つかみ間隔20cm、引張速度100%/min、n=10の測定を行い、パソコン処理によって引張特性を求めた。

【0029】<結節強度の測定方法>試料のつかみ間隔の中央にZ撚りの本結びを1個作った状態で、上述の引っ張り強度試験法に準拠して測定して結節強度を評価した。

【0030】<炭素含有量の測定方法>炭素含有量は有機元素分析法(例えばヤナコMT-5型CHNコード\*

\*-)に従って求めた。

【0031】電気伝導度の測定は、一般的な測定装置を用いればよい。例えば、HUSO ELECTRO CHEMICAL SYSTEM モデル1116などを用いればよい。

【0032】

【実施例】(実施例1~4、比較例1~2)カーボンナノチューブをポリベンザゾールモノマーと同時に投入して米国特許第4533693号に示される方法によって得られた、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24.4dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサソール14.0(重量)%と五酸化リン含有率83.17%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを紡糸に用いた。ドープは金属網状の濾材を通過させ、次いで2軸から成る混練り装置で混練りと脱泡を行った後、昇圧させ、重合体溶液温度を170℃に保ち、孔数33を有する紡糸口金から170℃で紡出し、温度60℃の冷却風を用いて吐出糸条を冷却した後、ゴゼットロールに巻き付け紡糸条速度を与え、温度を20±2℃に保った20%の燐酸水溶液から成る抽出(凝固)浴中に導入した。引き続いて第2の抽出浴中でイオン交換水で糸条を洗浄した後、0.1規定の水酸化ナトリウム溶液中に浸せきし、中和処理を施した。更に水洗浴で水洗した後、巻き取り、80℃の乾燥オーブン中で乾燥した。さらに所定の焼成温度に熱した電気炉中で窒素雰囲気下にて焼成した。この様にして製造した芯線にポリイミド原液を塗布した後250℃にて重合反応を芯線の表面で進行させることにより被覆を施した。最後に該複合導線にポリ塩化ビニル樹脂(PVC)被覆を施してイヤホンコードを作成した。得られたイヤホンコードにつきハンダ付け性、コード径等を評価した。評価結果を表1に示した。

【0033】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
CNT配合量	重量%	3.1	7.3	7.3	22.4	7.3	0	7.3
焼成温度	℃	1000	1000	800	1000	500	1000	1000
炭素分率	重量%	91	98	97	99	84	68	93
配向パラメーター		0.055	0.024	0.031	0.015	0.121	0.459	0.231
ラマン半値幅	cm <sup>-1</sup>	47	32	41	21	85	79	81
コード強度	N	0.31	0.34	0.33	0.29	0.35	0.34	0.11
結節強度	N	0.11	0.13	0.13	0.12	0.14	0.13	0.04
電気伝導度	10 <sup>5</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	1.3	3.4	2.2	3.6	0.0097	0.0077	0.0081

【0034】(比較例3)カーボンナノチューブ/ポリカーボネート/トルエン(配合重量比=10/40/50)を良く攪拌して紡糸口金から押し出した後100度のオーブン中で溶媒を乾燥させて繊維を得た。さらに窒素気流下で1000℃に加熱して焼成した。コードを実施例1と

同じ方法で作成した。結果を表1に示す。

【0035】

【発明の効果】ポリベンザゾール繊維を細径電線コードのテンションメンバーに用いることで、強度に優れたコードを得ることが出来た。特に屈曲性(結節強度)に優

れていることで今後の回路の高集積化、複雑化に資する。さらに、細繊維且つ高強度の繊維を用いることでハンダ付け性が改善できる。高強度を有することから電線コードのより高度な細径化の要求に対応できる。以上の

様に従来ない細径で且つ高強度の電線コードを工業的に効率よく製造することでき、産業界に寄与すること大である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5G309 LA05 LA20  
5G313 AB01 AC01 AD07 AE01 AE07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**